

008253246

WPI Acc No: 1990-140247/ 199019

Adhesion promoter - for surfaces coated or bonded with methacrylate or with PVC, esp. bone or teeth, is N-acryloyl-amino- methane-bisphosphonic acid or salt

Patent Assignee: AKAD WISSENSCHAFTEN DDR (DEAK)

Inventor: HABERLAND E; HERTZOG K; SCHULKE U

Number of Countries: 001 Number of Patents: 001

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
-----------	------	------	-------------	------	------	------

DD 273846	A	19891129	DD 309088	A	19871116	199019 B
-----------	---	----------	-----------	---	----------	----------

Priority Applications (No Type Date): DD 309088 A 19871116

Abstract (Basic): DD 273846 A

The promoter. (I) contains 0.01-10 (all pts. wt.) % of an N-acryloylamino methanebisphosphonic acid of formula (II) or salt thereof in aq. soln., where R1 = H, OH, or 1-5C alkyl, R2 = H or 1-5C alkyl, n = 0-5.

Increasing bond strength in methacrylate-bonded joints with hard human tissue by applying to surfaces of the tissue and other adherend, before bonding with the methacrylate (A) (I) consisting of 0.01-10% aq. soln. of (II) or physiologically acceptable salt (III) thereof, or (B) dried, powdered mixt. of (I) and a filler, mixed with the methacrylate

adhesive.

USE/ADVANTAGE - Increasing bond strength in adherents bonded or coated with methacrylates or with PVC, including metals, organic polymers, ceramics glasses, and partic. hard human tissue (teeth, bone). (II) are readily prepd. by acylation of aminoalkanebisphosphonic acid in alkaline soln. with acryloyl chloride or homologue; (I) have very good bio-compatability and are readily incorporated in adhesive, no organic solvents are required; superior bonding strength is obtd., persisting in biological environments (temp. changes, hydrolysis, mechanical loading) over long period.

Dwg.0/0

3M Library & Information Services



Global access • Global resources • Global service

Learn more at: <http://atlas.mmm.com/library>

Rebekah D. Anderson (Patent Info Center)
Bldg 201 2C 12
St. Paul, MN 55144

Tel: 651-733-7672
Fax: 651-736-6495
rdanderson@mmm.com

DEUTSCHE DEMOKRATISCHE REPUBLIK



(12) Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

PATENTSCHRIFT

(19) DD (11) 273 846 A1

 4(51) C 09 J 3/14
 C 09 J 5/02
 C 08 K 5/53

AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21) WPC 09.1 / 309 088 7

(22) 16.11.87

(44) 29.11.89

(71) Akademie der Wissenschaften der DDR, Otto-Nuschke-Straße 22/23, Berlin, 1080, DD

(72) Haberland, Egbert, Dipl.-Stomatologe; Hertzog, Klaus, Dr. rer. nat.; Schülke, Ulrich, Dr. rer. nat., DD

(54) Phosphorhaltiger Haftvermittler

(55) phosphorhaltiger Haftvermittler, Verbundfestigkeit, Methacrylatverklebung, Methacrylatbeschichtung, Polyvinylchloridverklebung, Polyvinylchloridbeschichtung, Verbundmaterialien, N-Acyl-aminomethanbisphosphonsäure, Verbunde, physiologisch unbedenkliche Salze, wasserlösliche Alkalisalze, wasserlösliche Erdalkalisalze

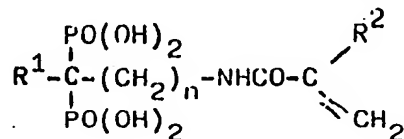
(57) Erfindungsbetreff ist ein phosphorhaltiger Haftvermittler zur Erhöhung der Verbundfestigkeit in methacrylatverklebten oder -beschichteten oder polyvinylchloridverklebten oder -beschichteten Verbunden. Verbundmaterialien sind sowohl Metalle, organische Polymere, Keramiken und Gläser sowie Füllstoffe als auch harte, lebende Gewebe wie Knochen und Zähne im Verbund mit- und untereinander. Der erfindungsgemäße Haftvermittler enthält 0,01 bis 10 Massenanteile in % N-Acyl-aminomethanbisphosphonsäure oder ihre Salze der in der Beschreibung genannten allgemeinen Formel in einer wässrigen Lösung. Für methacrylatverklebte Verbunde mit hartem menschlichem Gewebe enthält der Haftvermittler 0,01 bis 10 Massenanteile in %, vorzugsweise 0,1 bis 2 Massenanteile in %, der N-Acyl-aminomethanbisphosphonsäure oder ihre physiologisch unbedenklichen Salze (wasserlösliche Alkali- oder Erdalkalisalze) in einer wässrigen Lösung.

ISSN 0433-6461

5 Seiten

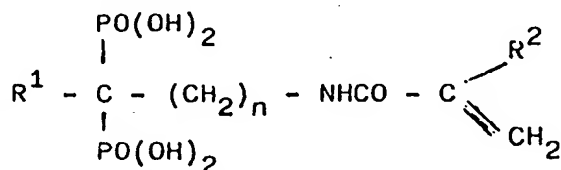
Patentansprüche:

1. Phosphorhaltiger Haftvermittler zur Erhöhung der Verbundfestigkeit in methacrylatverklebten oder -beschichteten oder polyvinylchloridverklebten oder -beschichteten Verbunden, dadurch gekennzeichnet, daß der Haftvermittler 0,01 bis 10 Masseanteile in % N-Acyl-aminomethanbisphosphonsäure der allgemeinen Formel



in der R^1 -H, -OH oder ein Alkylrest mit 1 bis 5 C-Atomen, R^2 -H oder ein Alkylrest mit 1 bis 5 C-Atomen bedeuten und n eine ganze Zahl zwischen 0 und 5 ist oder ihre Salze, in einer wäßrigen Lösung enthält.

2. Phosphorhaltiger Haftvermittler zur Erhöhung der Verbundfestigkeit in methacrylatverklebten Verbunden nach Anspruch 1 mit hartem menschlichem Gewebe, dadurch gekennzeichnet, daß der Haftvermittler 0,01 bis 10 Masseanteile in % der N-Acylaminomethanbisphosphonsäure oder ihre physiologisch unbedenklichen Salze in einer wäßrigen Lösung enthält.
3. Phosphorhaltiger Haftvermittler nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß er 0,1 bis 2 Massenanteile in % der N-Acylaminomethanbisphosphonsäure oder ihre physiologisch unbedenklichen Salze in einer wäßrigen Lösung enthält.
4. Phosphorhaltiger Haftvermittler nach Anspruch 2 und 3, dadurch gekennzeichnet, daß die physiologisch unbedenklichen Salze wasserlösliche Alkali- oder Erdalkalisalze sind.
5. Verfahren zur Erhöhung der Verbundfestigkeit in methacrylatverklebten Verbunden mit hartem menschlichem Gewebe, dadurch gekennzeichnet, daß man auf die vorbehandelten und zu verklebenden Flächen des harten menschlichen Gewebes und des anderen Verbundmaterials vor der Methacrylatverklebung
- einen aus 0,01 bis 10 Massenanteile in % N-Acyl-amino-methan-bisphosphonsäure der allgemeinen Formel



in der R^1 -H, -OH oder ein Alkylrest mit 1 bis 5 C-Atomen, R^2 -H oder ein Alkylrest mit 1 bis 5 C-Atomen bedeuten und n eine ganze Zahl zwischen 0 und 5 ist, oder ihre physiologisch unbedenklichen Salze in einer wäßrigen Lösung bestehenden Haftvermittler aufbringt, oder

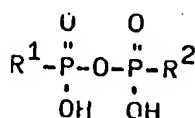
- eine getrocknete und zerkleinerte Mischung aus dem Haftvermittler und einem Füllmaterial mit dem Klebstoffpolymer vermischt aufbringt.
6. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß man
- einen aus 0,1 bis 2 Massenanteilen in % der N-Acyl-aminomethanbisphosphonsäure oder ihre physiologisch unbedenklichen Salze in einer wäßrigen Lösung bestehenden Haftvermittler aufbringt, oder
 - eine getrocknete und zerkleinerte Mischung aus diesem Haftvermittler und einem Füllmaterial mit dem Klebstoffpolymer vermischt aufbringt.
7. Verfahren nach Anspruch 5 und 6, dadurch gekennzeichnet, daß man die Mischung auf Haftvermittler und Füllmaterial in einem Masse-Verhältnis Haftvermittler zu Füllmaterial von 0,1 zu 100 bis 10 zu 100, vorzugsweise von 2 zu 100, bereitet.
8. Verfahren nach Anspruch 5 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß die physiologisch unbedenklichen Salze wasserlösliche Alkali- oder Erdalkalisalze sind.

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft einen phosphorhaltigen Haftvermittler zur Erhöhung der Verbundfestigkeit in methacrylatverklebten oder -beschichteten oder polyvinylchloridverklebten oder -beschichteten Verbunden. Die Materialien der Verbunde sind sowohl Metalle, organische Polymere, Keramiken und Gläser sowie Füllstoffe als auch harte, lebende Gewebe wie beispielsweise Knochen und Zähne in Verbunden mit- und untereinander.

Charakteristik des bekannten Standes der Technik

Zur Verbesserung der Haftung zwischen Verbundmaterialien sind bereits eine Reihe von Haftungspromotoren und Klebstoffbeschichtungen entwickelt und beschrieben worden. Für den Einsatz in der Stomatologie sind in den letzten Jahren insbesondere Ester der Phosphorsäure, die im organischen Rest Vinyl-, Acryloyl- oder andere ungesättigte Gruppen enthalten, beschrieben worden, so z.B. in Euro-PS 0058483, Euro-PS 0074708 und Euro-PS 0088527 A2. Die Anwendung von Phosphorig- bzw. Phosphonsäureestern mit C-C-Mehrfachbindungen im organischen Teil des Moleküls als Haftvermittler zwischen Verbundharz und Zahnmaterial (Dentin und/oder Schmelz) erfolgt z.B. nach US-PS 4259075 und US-PS 4368043. Für den gleichen Zweck werden nach US-PS 4525493 Diphosphonsäuren mit der Gruppierung



wobei R^1 und R^2 organische Reste mit mindestens einer C-C-Mehrfachbindung bedeuten, eingesetzt. Die meisten Produkte dieser Art sind jedoch nicht in genügender Maße hydrolysebeständig, insbesondere nicht unter Bedingungen, wie sie in der Mundhöhle herrschen, d.h. ständige Berührung mit Speichelflüssigkeit bei wechselnden Temperatur- (Schwankungen um etwa 40K) und pH-Bedingungen. Verbesserte Hydrolysenbeständigkeit zeigen Phosphinsäurederivate, deren Anwendung als Haftvermittler bei Verklebungen von harten menschlichen Geweben in DE-OS 2818068 beschrieben wird und wobei in Verklebungen von Elfenbein mit Methacrylaten durchschnittliche Zugfestigkeitswerte von 7,3MPa erreicht wurden. Analoges gilt für die Anwendung der in DE-OS 3150285 A1 beschriebenen 1-Methacryloxy-ethan-1,1-bisphosphonsäure, wobei auch hier die Bindungsfestigkeiten zu wünschen übrig lassen.

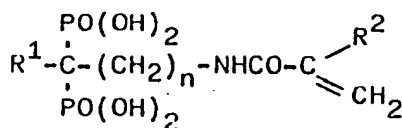
Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist die Bereitstellung eines neuen phosphorhaltigen Haftvermittlers mit erhöhter Verbundfestigkeit, auch unter physiologischen Bedingungen, der aus relativ leicht zugänglichen Ausgangsstoffen besteht und ohne organische Lösungsmittel verarbeitbar ist.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, aus Derivaten der Aminomethanbisphosphonsäure einem dem Erfindungsziel entsprechenden Haftvermittler für methacrylatverklebte oder -beschichtete oder polyvinylchloridverklebte oder -beschichtete Verbunde zu entwickeln.

Der erfindungsgemäße phosphorhaltige Haftvermittler enthält 0,01 bis 10 Massenanteile in % N-Acylaminomethanbisphosphonsäure der allgemeinen Formel



in der R^1 -H, -OH oder ein Alkylrest mit 1 bis 5C-Atomen, R^2 -H oder ein Alkylrest mit 1 bis 5C-Atomen bedeuten und n eine ganze Zahl zwischen 0 und 5 ist, oder ihre Salze, in einer wäßrigen Lösung.

Für methacrylatverklebte Verbunde mit hartem menschlichem Gewebe enthält der Haftvermittler erfindungsgemäß 0,01 bis 10 Massenanteile in %, vorzugsweise 0,1 bis 2 Massenanteile in %, der N-Acylaminomethanbisphosphonsäure oder ihre physiologisch unbedenklichen Salze in einer wäßrigen Lösung. Physiologisch unbedenkliche Salze sind wasserlösliche Alkali- oder Erdalkalisalze.

Die Anwendung des erfindungsgemäßen phosphorhaltigen Haftvermittlers erfolgt in der Weise, daß man auf die vorbehandelten und zu verklebenden Flächen des harten menschlichen Gewebes und des anderen Verbundmaterials vor der Methacrylatverklebung entweder den aus 0,01 bis 10 Massenanteile in %, vorzugsweise 0,1 bis 2 Massenanteile in %, die N-Acyl-aminomethanbisphosphonsäure oder ihre physiologisch unbedenklichen Salze in einer wäßrigen Lösung bestehenden Haftvermittler aufbringt, oder eine getrocknete und zerkleinerte Mischung aus dem Haftvermittler und einem Füllmaterial mit dem Klebstoffpolymer vermischt aufbringt. Die Mischung aus Haftvermittler und Füllmaterial wird erfindungsgemäß in einem Masse-Verhältnis Haftvermittler zu Füllmaterial von 0,1 bis 100 bis 10 zu 100, vorzugsweise von 2 zu 100, bereitet. Der erfindungsgemäße phosphorhaltige Haftvermittler ist durch folgende Vorteile charakterisiert:

1. Überlegene Verbundfestigkeit von durchschnittlich 16 MPa, die auch im biologischen Milieu (Temperaturwechsel, Hydrolyse, mechanische Belastung u. a.) über lange Zeit erhalten bleibt.
 2. Sehr gute Bioverträglichkeit.
 3. Problemlose Verarbeitung, da die erfindungsgemäßen Verbindungen in das Klebstoffpolymer inkorporierbar sind.
 4. Die gute Wasserlöslichkeit der erfindungsgemäßen Verbindungen erfordert keine organischen Lösungsmittel.
 5. Einfache Herstellung der Ausgangsstoffe und der erfindungsgemäßen N-Acyl-aminomethanbisphosphonsäuren.
- Die Herstellung der N-Acyl-aminoalkanbisphosphonsäuren erfolgt in an sich bekannter Weise durch Umsetzung entsprechender Acylchloride mit Aminoalkanbisphosphonsäuren in alkalischer Lösung. Die Erfindung wird durch die folgenden Ausführungsbeispiele näher beschrieben, ohne darauf beschränkt zu sein.

Ausführungsbeispiele

Beispiel 1

Herstellung von N-Acyl-aminomethanbisphosphonsäuren

1 Mol Aminomethanbisphosphonsäure wird in einer Lösung von 3,2 Mol K_2CO_3 in 500 ml Wasser gelöst, unter Eiskühlung tropft man 1 Mol des Acylchlorids (z. B. Acrylsäurechlorid) dazu, wobei die Temperatur nicht über 283 K ansteigen soll. Nach Ansäuern mit Salzsäure kann die freie Bisphosphonsäure aus der Lösung durch Ionenaustausch oder als Kaliumsalz durch Kristallisation gewonnen werden.

Beispiel 2

Durch Auflösung von N-Acryloyl-aminomethanbisphosphonsäure in Aqua dest. in einer Konzentration von 1 Masseanteil in % bereitet man eine Grundierungszubereitung. Eine Rinderschmelzprobe und ein Quader einer Nickel-Chrom-Legierung werden mit Hilfe einer Naßschleifeinrichtung bis zu 600er Körnung poliert.

Die polierte Oberfläche des Rinderzahnes wird 30 s mit einer 37 % Orthophosphorsäurelösung behandelt, 20 s abgespritzt und mit ölfreier Druckluft getrocknet. Die Nickel-Chrom-Legierung wird mit Al_2O_3 -Korund gestrahlt (400 µm Korngröße, 20 s bei 0,5 MPa Strahldruck und 5 cm Abstand von der Strahldüse).

Dann trägt man die hergestellte Grundierung auf die getrockneten Oberflächen auf, läßt sie mindestens 30 s einwirken, sprayt sie ab und trocknet. Danach bringt man die Feststoffe unter Verwendung eines Klebstoffpolymeren der folgenden Zusammensetzung in Kontakt. Man lagert das ganze 1 Tag und 30 Tage in künstlichem Speichel bei einer Temperatur von 37°C oder in einem Temperaturwechsellaßgerät über 1440 Zyklen (1 Zyklus = 30 s 18°C Bad und 30 s 60°C Bad). Nach der Lagerung mißt man die Druck-Scher-Belastbarkeit mit einem Druckprüfgerät bei einer Traversengeschwindigkeit von 0,5 mm/min. Die hierbei erhaltenen Ergebnisse sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

Zusammensetzung des Klebstoffpolymers

A	Gew.-Teile	B	Gew.-Teile
Bisphenol-A-diglycidylmethacrylat (Bis-GMA)	16,7	silangekoppelter anorgan. Füllkörper	69,6
Triäthylenglykoldimethacrylat (TEGMA)	7,1	Bis-GMA	4,3
N,N-Di(β-hydroxyäthyl)-p-toluidin		TEGMA	1,9
	0,2	Benzoylperoxid (Silan: Metharyloxypropyltrimethoxysilan)	
		Füller: pyrogenes SiO_2	0,2

Man vermischt die Bestandteile (A) und (B) unmittelbar vor ihrer Anwendung in einem Gewichtsverhältnis von 24:76 und verarbeitet das Klebstoffpolymer sofort.

Tabelle 1

	Verbundfestigkeit in MPa		
1 Tag	30 Tage	1440 Zyklen	
16,0	14,0	14,3	

Beispiel 3

100 Gew.-Teile Hydroxylapatit oder ähnliche Füller werden mit 200 Gew.-Teilen der Grundierungszubereitung aus Bsp. 2 vermischt und unter ständigem Umrühren bei 120°C getrocknet. Der erhaltene Füllkörper wird mit einer Kugelmühle gemahlen und mit einem Klebstoffpolymer folgender Zusammensetzung angemischt. Die nach Beispiel 2 polierten und konditionierten Rinderschmelz- und Ni-Cr-Legierungsflächen werden unter Verwendung dieser opaken Klebstoffmasse in Kontakt gebracht. Nach der Lagerung wie in Beispiel 2 wurde die Druck-Scher-Belastbarkeit gemessen. Die hierbei ermittelten Ergebnisse sind in Tabelle 2 dargestellt.

Zusammensetzung der Klebstoffmasse

A	Gew.-Teile	B	Gew.-Teile
Bis-GMA	16,7	silangekoppelter anorgan.	
		Füllkörper	43,3
TEGMA	7,1	Bis-GMA	2,7
N,N-D-(β -hydroxyäthyl)-p-toluidin	0,2	TEGMA	1,9
		Benzoylperoxid	0,2
		Ol!Ap + Grundierungszubereitung	27,9

Man vermischt die Bestandteile (A) und (B) unmittelbar vor ihrer Anwendung in einem Gewichtsverhältnis 24:76 und verarbeitet die Klebstoffmasse sofort.

Tabelle 2

Verbundfestigkeit in MPa		
1 Tag	30 Tage	1 440 Zyklen
16,0	15,6	16,0

Wie aus der Tabelle 2 zu ersehen ist, behält die erfindungsgemäße, gehärtete Verbindung ihre überlegene Verbundfestigkeit über lange Zeit.

Beispiel 4

Zwei nach Beispiel 2 gestrahlte, plane Ni-Cr-Probekörper wurden unter Verwendung der Klebstoffzubereitung nach Beispiel 3 in Kontakt gebracht. Nach der Lagerung entsprechend Beispiel 2 wurde die Druck-Scher-Belastbarkeit gemessen, die Ergebnisse sind in Tabelle 3 dargestellt.

Tabelle 3

Verbundfestigkeit in MPa		
1 Tag	30 Tage	1 440 Zyklen
19,0	18,8	19,0

Rentran Translation Services

Gerd and Kathy Renno
3067 N. Fennimore Ave.
Tucson, AZ 85749-8189
Phone: (520) 760-8468
Fax: (520) 574-8687
E-mail: gkrenno@cox.net

3M Language Society Translation # 02-348: DD 273 846 A1

German Democratic Republic

Patent Disclosure

DD 273 846 A1

(12) Economic patent

Authorized according to Paragraph 17 Sec. 1 of patent law

4(51) C 09 J 3/14

C 09 J 5/02

C 08 K 5/53

Office of Inventions and Patents Published in the version submitted by applicant

(21) File number: WP C 09.1/309 088 7

(22) Date of application: 11/16/87

(44) Date of disclosure: 11/29/89

(71) Applicant: Akademie der Wissenschaften der DDR (Academy of the Sciences of the GDR), Otto-Nuschke-Straße 22-23, Berlin, 1080, DD

(72) Inventor: Haberland, Egbert, Dipl.-Stomatologe; Hertzog, Klaus, Dr. rer. nat.; Schülke, Ulrich, Dr. rer. nat., DD

(54) Phosphorous-containing adhesion promoter

(55) Phosphorous-containing adhesion promoter, adhesive strength, methacrylate adhesive, methacrylate coating, polyvinyl chloride adhesive, polyvinyl-chloride coating, bonded materials, N-acryloyl-amino-methane-bisphosphonic acid, bonds, physiologically compatible salts, water soluble alkali salts, water soluble alkaline earth salts

(57) The invention concerns a phosphorous-containing adhesion promoter for increased bond strength of bonds with methacrylate adhesives or coatings, or polyvinyl chloride adhesives or coatings. Bonded materials include metals, organic polymers, ceramics, and glasses, as well as filler materials, and also hard, living tissue such as bones and teeth bonded with and among each other. The adhesion promoter of the invention contains 0.01 to 10 % wt. of an N-acryloyl-amino-methane- bisphosphonic acid or its salt of the general formula per above description in an aqueous solution. The adhesion promoter for

methacrylate bonds with hard, human tissue contains 0.01 to 10 % wt, preferably 0.1 to 2 %wt, of the N-acryloyl-amino-methane-bisphosphonic acid or its physiologically acceptable salts (water-soluble alkali or alkaline earth salts) in an aqueous solution.

ISSN 0433-6461

5 pages

- 1 -

Patent Claims

1. Phosphorous-containing adhesion promoter for increased bond strength of bonds with methacrylate adhesives or coatings, or polyvinyl chloride adhesives or coatings, **characterized by** the adhesion promoter containing 0.01 to 10 % wt of an N-acryloyl-amino-methane-bisphosphonic acid of the general formula

(See formula on original)

in which R¹ is -H, -OH, or an alkyl rest with 1 to 5 C-atoms, R² represents -H, or an alkyl rest with 1 to 5 C-atoms, and n is a whole number between 0 and 5, or its salts in an aqueous solution.

2. Phosphorous-containing adhesion promoter for increased bonding strength of bonds with methacrylate adhesives according to Claim 1 with hard, human tissue, **characterized by** the adhesion promoter containing 0.01 to 10 % wt. of an N-acryloyl-amino-methane-bisphosphonic acid, or its physiologically acceptable salts in an aqueous solution.

3. Phosphorous-containing adhesion promoter according to Claim 2, **characterized by** it containing 0.1 to 2 % wt. of an N-acryloyl-amino-methane-bisphosphonic acid or its physiologically acceptable salts in an aqueous solution.

4. Phosphorous-containing adhesion promoter according to Claims 2 and 3, **characterized by** the physiologically acceptable salts being aqueous alkali or aqueous alkaline earth salts.

5. Method for increasing the bond strength of methacrylate adhesive bonds with hard, human tissue, **characterized by** applying to a pretreated surface, which is to be bonded on the hard, human tissue, and on the other bonding material, prior to the methacrylate bonding
- an adhesion promoter in an aqueous solution consisting of 0.01 to 10 parts by weight in % N-acryloyl-amino-methane-bisphosphonic acid of the general formula

(Formula)

in which R¹ is -H, -OH, or an alkyl rest with 1 to 5 C-atoms, R² represents -H, or an alkyl rest with 1 to 5 C-atoms, and n is a whole number between 0 and 5, or its physiologically acceptable salts, or

- a dried and milled mixture of the adhesion promoter and a filler material mixed with the adhesive polymer.

6. Method according to Claim 5, **characterized by** applying

- an adhesion promoter consisting of 0.1 to 2 parts by weight in % of the N-acryloyl-amino-methane-bisphosphonic acid, or its physiologically acceptable salts in aqueous solution, or

- a dried and milled mixture of said adhesion promoter and a filler mixed with the adhesive polymer.

7. Method according to Claims 5 and 6, **characterized by** preparing the mixture of adhesion promoter and filler at a mass ratio of adhesion promoter to filler of 0.1 to 100 up to 10 to 100, preferably of 2 to 100.

8. Method according to Claims 5 to 7, **characterized by** the physiologically acceptable salts being aqueous alkali or aqueous alkaline earth salts.

- 2 -

Application of the invention

The invention concerns a phosphorous-containing adhesion promoter for increasing bonding strength in bonds with methacrylate adhesive or coatings, or with polyvinyl chloride adhesive or coatings. The materials to be bonded are metals, organic polymers, ceramics, and glasses, as well as filler materials, and also hard, living tissue such as bones and teeth bonded with each other and among each other.

Characteristics of the known state of the art

A number of adhesion promoters and adhesive coatings have already been developed and described to improve the adhesion between bonded materials.

Especially esters of the phosphoric acid, which contain vinyl, acryloyl, or other unsaturated groups in the organic rest, have been described for use in stomatology over the last few years, for example, in Euro-PS 0 058 483, Euro-PS 0 074 708 and Euro-PS 0088527 A2. The use of phosphoric or phosphonic acid esters with multiple C-C bonds in the organic part of the molecule as adhesion promoter between bonding resins and dental material (dentine and/or enamel) is practiced, for example, according to US-PS 4259075 and US-PS 4368043. According to US-PS 4525493, diphosphonic acids with the group

(Formula)

whereby $-R^1$ and R^2 stand for organic rests with at least one multiple C-C bond, are utilized for the same application.

However, most products of this kind are not hydrolysis resistant to a sufficient degree, especially under the conditions present in the mouth cavity, that is to say, constant exposure to saliva liquids at changing temperatures (changes by about 40 K) and pH conditions. Phosphonic-acid derivatives exhibit improved hydrolysis resistance, and their application as adhesion promoter for the adhesion of hard, human tissue is described in DE-OS 2 818 068, whereby average tensile strength values of 7.3 MPa are achieved in bonds of ivory with acrylates.

The similar is valid for the application of 1-methacryloxy-ethane-1,1-bisphosphonic acid described in DE-OS 3 150 285 A1, whereby the bond strength in this case also leaves something to be desired.

Goal of the invention

The goal of the invention is to provide a new phosphorous-containing adhesion promoter with increase bond strength, even under physiological conditions, which consists of a starting substance that can be relatively easily obtained, and can be applied without organic solvents.

Description of the nature of the invention

The underlying task of the invention is to develop an adhesion promoter according to the goal of the invention from derivatives of amino-methane-bisphosphonic acid for bonds with methacrylate adhesives or coatings, or polyvinyl chloride adhesives or coatings.

The phosphorous-containing adhesion promoter of this invention contains 0.01 to 10 %wt of N-acryloyl-amino-methane-bisphosphonic acid of the general formula

(See formula in original)

in which R^1 is $-H$, $-OH$, or an alkyl remainder with 1 to 5 C-atoms, R^2 represents $-H$, or an alkyl rest with 1 to 5 C-atoms, and n is a whole number between 0 and 5, or its salts in an aqueous solution.

For methacrylate adhesives with hard, human tissue, the adhesion promoter according to the invention contains 0.01 to 10 % wt, preferably 0.1 to 2 %wt, of N-acryloyl-amino-methane-bisphosphonic acid, or its physiologically acceptable salts in an aqueous solution. Physiologically acceptable salts are aqueous alkali or aqueous alkaline earth salts.

- 3 -

The application of the phosphorous-containing adhesion promoter is carried out such that either the adhesion promoter containing 0.01 to 10 % wt, preferably 0.1 to 2 % wt, of the N-acryloyl-amino methane bisphosphonic acid or its physiologically acceptable salts in an aqueous solution, or a dried and milled mixture of adhesion promoter and filler mixed with adhesive polymer, is applied prior to the methacrylate adhesive bonding to the pretreated surfaces of the hard, human tissue and the other adhesive material, which are to be bonded. The mixture of adhesion promoter and filler is prepared according to the invention at a mass ratio of 0.1 to 100 up to 10 to 100, preferably at 2 to 100.

The phosphorous-containing adhesion promoter of this invention is characterized by the following advantages:

1. Superior bond strength of an average of 16 MPa, which is also maintained over a long period of time in a biological environment (temperature change, hydrolysis, mechanical stress, etc.).
2. Excellent bio-compatibility
3. Problem-free application, because the components of the invention can be incorporated into the adhesive polymer.
4. The excellent water solubility of the components of this invention requires no organic solvent.
5. Simple production of the starting materials and of the N-acryloyl-amino-methane-bisphosphonic acid.

The production of the N-acryloyl-amino-methane-bisphosphonic acid occurs in known manner by conversion of the corresponding acryloyl-chloride with amino-alkane-bisphosphonic acid in alkaline solution.

The invention is described by the following design examples in detail without being limited to them.

Design examples

Example 1

Production of N-acryloyl-amino-methane-bisphosphonic acid

1 mol amino-methane-bisphosphonic acid is dissolved in a solution of 3.2 mols K_2CO_3 in 500 ml of water; 1 mol of the acryloyl-chloride (for example, acrylic acid chloride) is added in drops while cooling on ice, whereby the temperature shall not exceed 283 K. After acidifying with hydrochloric acid, the free bisphosphonic acid can be obtained from the solution by ion exchange or by crystallization as potassium salt.

Example 2

A primer preparation is prepared by dissolving N-acryloyl-amino-methane-bisphosphonic acid in distilled water at a concentration of 1 part by weight in %. An enamel sample from cattle and a cube of a nickel-chrome alloy are polished with the help of a wet polishing device to a 600-grain polish.

The polished surface of the cattle tooth is treated for 30 seconds with a 37% ortho-phosphoric acid solution, blown off for 20 seconds with oil-free, compressed air and dried. The nickel-chromium alloy is sandblasted with Al₂O₃ corundum (grain size 400 µm, 20 seconds at 0.5 MPa jet pressure at a distance of 5 cm from the jet nozzle).

Then the produced primer is applied to the dried surface, left there to soak in for at least 30 seconds, and then blown off and dried. Afterwards, the solid materials are brought into contact while applying an adhesive polymer of the composition below. The entity is stored for one day and 30 days in artificial saliva at a temperature of 37° C, or in a temperature cycle device for 1,440 cycles (one cycle = 30 seconds in a bath at 18° C and 30 seconds in a bath at 60° C). The pressure-shear strength is tested after storage with a pressure-testing device at a traverse velocity of 0.5 mm/minute. The results obtained are summarized in Table 1.

Composition of the adhesive polymer

A	Weight Parts	B	Weight Parts
Bisphenol-A-diglycidyl-methacrylate (Bis-GMA)	16.7	Silane-coupled inorganic filler	69.6
Tri-ethylene-glycol-dimethacrylate (TEGMA)	7.1	Bis-GMA	4.3
N,N-di(β-hydroxy-ethyl)-p-toluidine	0.2	TEGMA	1.9
		Benzoylperoxide (Silane: Metharyloxypropyltri-methoxy-silane), Filler: pyrogenic SiO ₂	0.2

Component (A) and (B) are mixed immediately before their application at a weight ratio of 24:76 and immediately used as adhesive polymer.

Table 1

Bond strength in MPa		
1 day	30 days	1,400 cycles
16.0	14.0	14.3

Example 3

100 parts by weight of hydroxyl-atpatite or similar filler are mixed with 200 parts by wt. of the primer preparation of Example 2, and are dried at 120° C while continuously stirring. The obtained filler is milled with a ball mill and mixed with a polymer adhesive of the composition following below. The cattle enamel and Ni-Cr alloy surfaces polished and conditioned according to Example 2 are brought into contact while using this opaque adhesive material. The pressure shear strength is measured after storage as in Example 2. The results obtained are summarized in Table 2.

- 4 -

Composition of the adhesive polymer

A	Weight Parts	B	Weight Parts
Bis-GMA	16.7	Silane-coupled inorganic filler	43.3
TEGMA	7.1	Bis-GMA	2.7
N,N-di(β -hydroxy-ethyl)-p-toluidine	0.2	TEGMA	1.9
		Benzoyl-peroxide	0.2
		OHAp + primer preparation	27.9

Components (A) and (B) are immediately mixed before their application at a weight ratio of 24:76 and immediately applied as adhesive polymer.

Table 2

Bond strength in MPa		
1 day	30 days	1,400 cycles
16.0	15.6	16.0

As can be seen from Table 2, the cured component according to this invention maintains its superior bond strength over a long time.

Example 4

Two flat Ni-Cr test samples, sandblasted according to Example 2, are brought into contact using the adhesive preparation according to Example 3. The pressure-shear strength is measured after storage according to Example 2, and the results are summarized in Table 3.

Table 3

Bond strength in MPa		
1 day	30 days	1,400 cycles
19.0	18.8	19.0